

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-324615

(43)Date of publication of application : 25.11.1994

(51)Int.Cl.

G03H 1/02
 G07D311/16
 G07D455/04
 G07D491/16
 G08F 2/50
 G08F 4/00
 G09K 3/00
 G03F 7/028

(21)Application number : 05-132482

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 11.05.1993

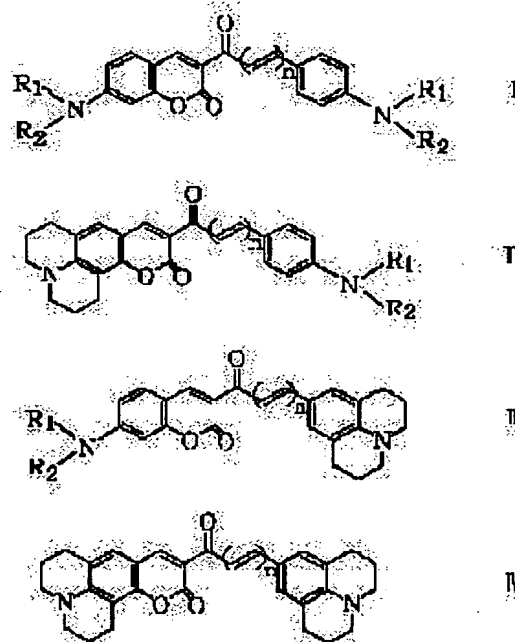
(72)Inventor : YOSHINAGA YOKO
 KOBAYASHI TATSU
 TANIGUCHI TAKASATO
 MORISHIMA HIDEKI
 KANEKO TADASHI
 SUDO TOSHIYUKI
 MATSUMURA SUSUMU

(54) STYRYL CUMARINE COMPOUND, PHOTSENSITIZER, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND HOLOGRAM RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high sensitivity with 488nm wavelength of an argon laser and further 514.5nm wavelength by forming the styryl cumarine compd. selected from a cumarine compd. group contg. specific styryl groups.

CONSTITUTION: The styryl cumarine compd. elected from the compd. group contg. the styryl groups expressed by formulas I to IV is produced. In the formulas I to IV, n denotes any integer from 2 to 4; R denotes proton or 1 to 10C alkyl group. Namely, the absorption max. wavelength is moved to a long wavelength side by extending the number of the double bonds of the styryl group of the styryl aminocumarine compd. and such styryl aminocumarine compd. exhibits an excellent photosensitizing property. The styryl aminocumarine compd. is usable as various polymn. initiators having an electron-withdrawing property and/or photosensitizers (sensitizing dyestuff) for crosslinking agents.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3084677

[Date of registration]

07.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-324615

(43) 公開日 平成6年(1994)11月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
C 0 7 D 311/16		9360-4C		
455/04				
491/16		7019-4C		
C 0 8 F 2/50	MDN			
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 16 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-132482

(22) 出願日 平成5年(1993)5月11日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 吉永 曜子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 小林 辰

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 谷口 尚郷

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

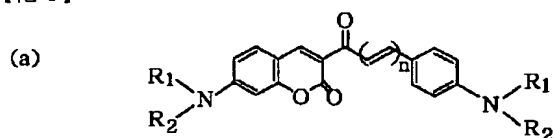
(54) 【発明の名称】 スチリルクマリン化合物、光増感剤、感光性樹脂組成物、ホログラム記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 アルゴンレーザーの488nmの波長、更には514.5nm以上の波長にも高い感度を実現し得る新規なスチリルクマリン化合物を提供すること、更には、これを増感剤として用いた優れた光重合性及び/又は光架橋性の感光性樹脂組成物、及び該感光性樹脂組成物を主体として用いるホログラム記録媒体を提供すること。

【構成】 下記の構造式(a)～(d)で表されるスチリル基を含む化合物群から選ばれることを特徴とするスチリルクマリン化合物。

【化4】

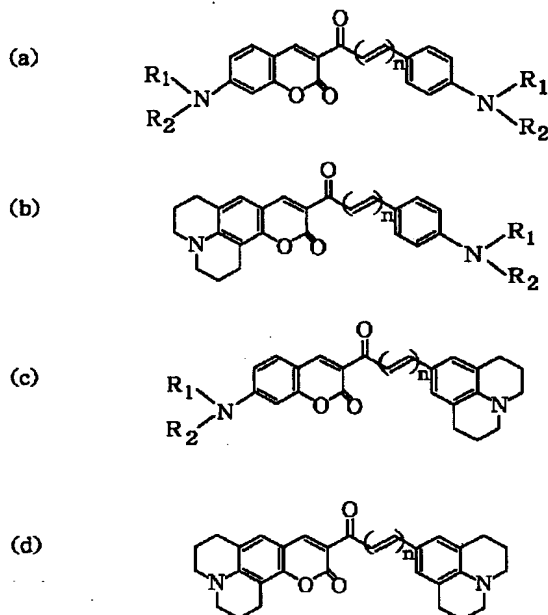


式中、nは2～4のいずれかの整数であり、Rはプロトン又は炭素数1～10のアルキル基を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の構造式 (a) ~ (d) で表されるスチリル基を含むクマリン化合物群から選ばれることを特徴とするスチリルクマリン化合物。

【化 1】



式中、n は 2 ~ 4 のいずれかの整数であり、R₁ 及び R₂ はプロトン又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。

【請求項 2】 重合開始剤及び／又は架橋剤に対し用いられる光増感剤が請求項 1 に記載のスチリルクマリン化合物であることを特徴とする光増感剤。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の光増感剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 電子吸引性である重合開始剤及び／又は架橋剤を含む請求項 3 に記載の感光性樹脂組成物。

* 【請求項 5】 ジアリルハロニウム塩、ハロメチル-S-トリアジン、ハロゲン化合物及び過酸化物からなる群から選ばれる電子吸引性である重合開始剤及び／又は架橋剤を含む請求項 3 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 3 に記載の感光性樹脂組成物を主成分とすることを特徴とする体積位相ホログラム記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

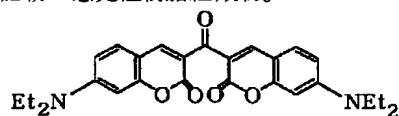
10 【産業上の利用分野】 本発明は、新規なスチリルクマリン誘導体に関し、更には、重合開始剤及び／又は架橋剤等に対する光増感剤（増感色素）として作用するスチリルアミノクマリン誘導体からなる光増感剤、及び該光増感剤を用いた光重合性及び／又は光架橋性の感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を主成分とするホログラム記録媒体に関する。

【0002】

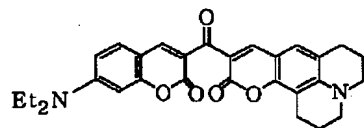
【従来の技術】 クマリン化合物は、三重項の増感剤及び色素レーザーの開発と共に種々の新規な化合物が合成されている。その中でもケトクマリン類は、最大吸収波長が 330 nm ~ 470 nm であり、効率のよい三重項増感剤として開発されたものである（Tetrahedron, 38, 1211 (1982)）。その結果、現在ではジフェニルヨードニウム塩、トリアジン、過酸化物及びハロゲン化合物等の重合開始剤に対する光増感剤として広く用いられている。その中でも、下記に示した (1) ~ (3) の化合物が、488 nm のアルゴンレーザーを用いた系での好ましい光増感剤として知られている。

30 【0003】

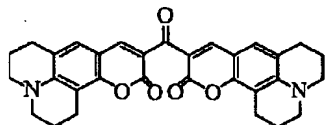
【化 2】



$$\lambda_{\max} = 449 \text{ nm} \quad (1)$$



$$\lambda_{\max} = 462 \text{ nm} \quad (2)$$

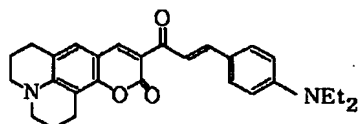


$$\lambda_{\max} = 468 \text{ nm} \quad (3)$$

【0004】 しかしながら、これらの色素は 488 nm より短波長に吸収極大を有し、アルゴンレーザーの 514.5 nm の波長では吸収端となる為、感度を上げる必要があった。従来、感光材料の感度を上げる為に吸光度を上げる方法としては、色素量を増加させる以外に方法はなかった。近年、これらの問題点を解決する為に、下

記の構造式 (4) に示すスチリルクマリン化合物を光増感剤（増感色素）として用いることが提案されている（Polymer Engineering And Science, 1983, 23, 1022）。しかし、未だアルゴンレーザーによる 514.5 nm 露光に充分に適したものではないという問題があった。

【化3】



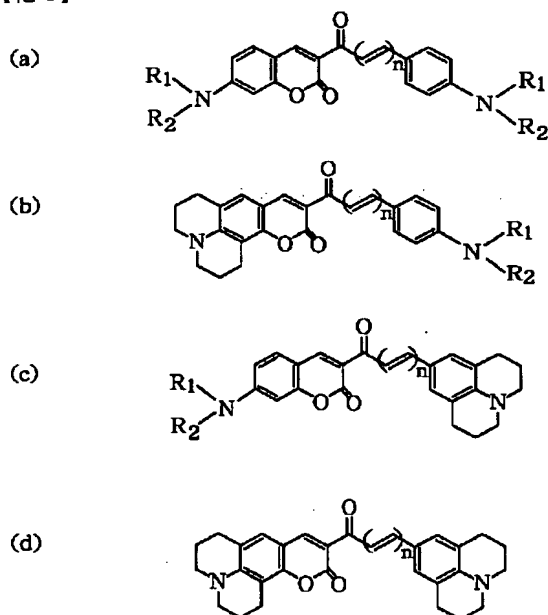
$$\lambda_{\max} = 490\text{nm} \quad (4)$$

従って、本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決した、アルゴンレーザーの488nmの波長、更には514.5nm以上の波長にも高い感度を実現し得る新規なスチルルクマリン化合物を提供することにある。更に本発明の目的は、そのスチルルクマリン化合物を増感剤として用いた優れた光重合性及び／又は光架橋性の感光性樹脂組成物、及び該感光性樹脂組成物を主体として用いるホログラム記録媒体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的は下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、下記の構造式(a)～(d)で表されるスチルル基を含む化合物群から選ばれることを特徴とするスチルルクマリン化合物である。

【化4】



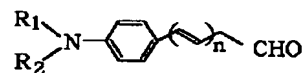
式中、nは2～4のいずれかの整数であり、Rはプロトン又は炭素数1～10のアルキル基を表す。

【0006】

【作用】本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、スチルルアミノクマリン化合物のスチルル基の二重結合の数を延ばすことにより、吸収極大波長を長波長側に移動させることが出来、且つこの様なスチルルアミノクマリン化合物が優れた光増感性を示すことを知見して本発明に至った。一般にシアニン色素等では、その吸収波長を長波長側に移動させる為に、二*

* 重結合の数を延ばすことが行なわれているが、従来、クマリン化合物（クマリン色素）では知られていなかった。又、その色素の前駆体である二重結合を有する下記に示す様なアルデヒドの合成方法は、アミノ基を有しない化合物においてはVilsmeier反応、Wittig反応等の種々の合成方法が知られていたが、アミノ基を有する化合物の場合には、その反応が変化し、合成ルートの選択或いは合成方法の改良等が必要であった。

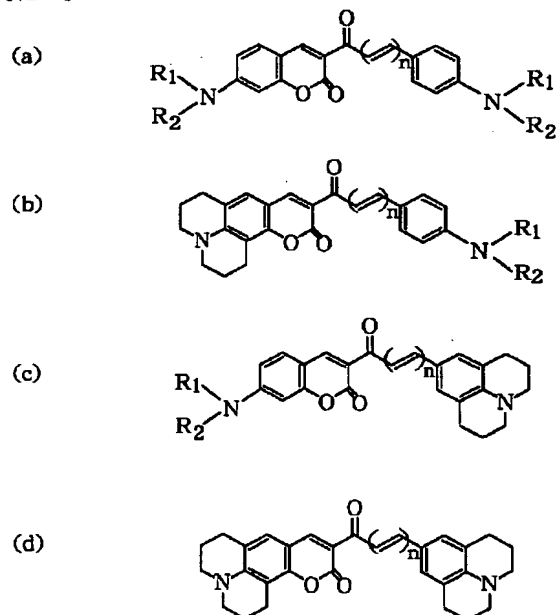
【化5】



【0007】

【好ましい実施態様】次に、本発明の好ましい実施態様を挙げて本発明を更に具体的に説明する。本発明のスチルルクマリン化合物は、下記の構造式(a)～(d)で表されるスチルル基を含む化合物群から選ばれるものである。

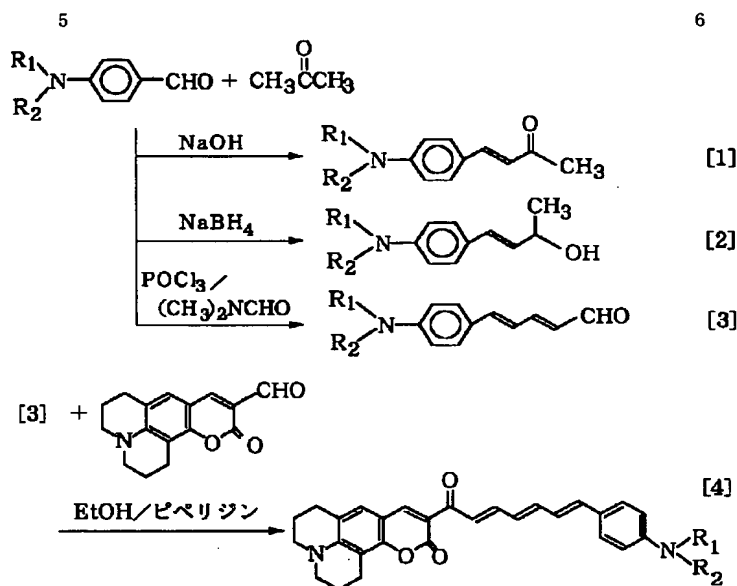
【化6】



式中、nは2～4のいずれかの整数であり、R₁及びR₂はプロトン又は炭素数1～10のアルキル基を表す。

【0008】これらのスチルルクマリン化合物は、以下の様な代表的な合成経路をもって合成される。

【化7】



【0009】二重結合の数を更に延長する場合には、化合物[3]に対し、[1]、[2]の反応を繰り返すことにより合成される。又、二重結合が一個のアルデヒドは、1-(ジアルキルアミノフェニル)-エタノールに[3]の方法を用いることにより合成される。アミノ基がジュロリジン基の様な閉環構造を採る場合も、同様の合成方法を用いることが出来る。但し、この場合には、各段階での精製が反応収率を上げる為に必要である。

【0010】本発明のスチリルクマリン化合物は、種々の電子吸引性である重合開始剤及び／又は架橋剤に対しての光増感剤(増感色素)として用いることが可能である。具体的には、ジアリルハロニウム誘導体、トリアジン誘導体、ハロゲン化合物及び過酸化化合物等の、従来のクマリン色素によって増感させることが可能な重合開始剤或いは架橋剤が挙げられる。その反応機構については、増感される重合開始剤及び／又は架橋剤が電子吸引性であることから、一般のクマリン化合物で予想されている三重項もしくは一重項からの電子移動によるものと考えられる。又、本発明のスチリルクマリン化合物は、三重項増感によって二重結合を有する化合物の重合・架橋を可能とする。例えば、ポリ(ビニルシンナメート)の架橋を活性助剤と共にを行うことが可能である。

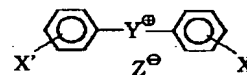
【0011】上記の様な本発明のスチリルクマリン化合物は、少なくとも該スチリルクマリン化合物、重合開始剤及びモノマー等の重合性化合物とを必須の成分として、本発明の光重合性の感光性樹脂組成物を形成する。又、少なくともスチリルクマリン化合物、架橋剤及びポリマー等の重合性化合物とを必須の成分として、本発明の光架橋性の感光性樹脂組成物となる。尚、これらの場合、条件に応じ感光性樹脂組成物中に、活性助剤、バインダーポリマー及び可塑剤を適宜添加させることが出来る。

【0012】上記のうち、スチリルクマリン化合物、架*

橋剤、更には、カルバゾールを主体とするポリマーとからなる系の感光性樹脂組成物は、特に、体積位相ホログラム記録媒体として好ましく用いられる。この場合、本発明のスチリルクマリン化合物の使用量は、体積位相ホログラム記録媒体の膜厚、露光波長に応じて濃度を調整し、感光溶液に対して、 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ wt%、好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-3}$ wt%の範囲で用いればよい。又、この際に用いられる、重合開始剤及び／又は架橋剤としては、下記に示す、ジアリルハロニウム塩誘導体、ハロメチル-S-トリアジン誘導体、ハロゲン化合物及び過酸化化合物が好ましく用いられる。

【0013】ジアリルハロニウム塩誘導体

【化8】



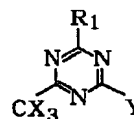
$Y = I, Br, Cl$

$Z = PF_6^-, CF_3COO^-, ClO_4^-, SbF_6^-, BF_4^-$ 及び AsF_6^-

$X = \text{アルキル基、ハロゲン原子}$

【0014】ハロメチル-S-トリアジン誘導体

【化9】



$X = \text{ハロゲン原子、好ましくは塩素}$

$Y = CX_3, -NH_2, -NHR, -OR, -SR$
(R ; アルキル基或いはアリル基)

$R_1 = -CX_3$ 、炭素数1~10のアルキル基、アリル基

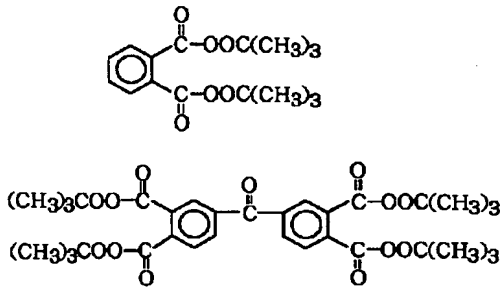
(アリル基 = $Bz, BzCl, BzCH_2O$)

【0015】ハロゲン化合物

CI、CHI、CBrCI、

【0016】過酸化物

【化10】



これらの重合開始剤及び／又は架橋剤は、感光溶液に対して好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-1}$ wt%の範囲で、更に好ましくは、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ wt%の範囲で用いられる。

【0017】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる重合性化合物としては、少なくとも一個の二重結合を含む化合物であり、モノマー、プレポリマー、例えば、ダイマー、オリゴマー、これらの混合物が考えられる。具体的には、例えば、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、デカメチレングリコールジメタアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリオキシエチレートトリメチロールプロパントリアクリレート又はトリメタアクリレート、及び米国特許第3, 380, 831号明細書中で述べられたのと類似の化合物、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート(462)、エチレングリコールジメタアクリレート、ブチレングリコールジメタアクリレート、1, 3-プロパンジオールジメタアクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタアクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタアクリレート、ジアルリルマレート等が挙げられる。

*

*【0018】又、ビスフェノールA、及びビスフェノールAエポキシ付加物のジアクリレート、ジメタアクリレートも有用であり、具体的には、ビスフェノールAのジ(3-メタアクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノールAのジ(2-メタアクリルオキシエチル)エーテル、ビスフェノールAのジ(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノールAのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシレートビスフェノールAジアクリレート、テトラクロロビスフェノールAのジ(3-メタアクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラクロロビスフェノールAのジ(2-メタアクリルオキシエチル)エーテル、テトラプロモビスフェノールAのジ(3-メタアクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラプロモビスフェノールAのジ(2-メタアクリルオキシエチル)エーテル等が挙げられる。

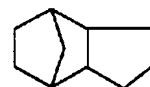
【0019】更に、イソシアナート基を持つ化合物、例えば、1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、1, 3, 5-シクロヘキシルトリイソシアナート、1, 4-ベンゼンジイソシアナート等の化合物と2-ヒドロキシエチルアクリレート(メタクリレート)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等との付加重合物も有用である。更に、スチレン、2-クロロスチレン、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及びメタクリレート、1, 4-ベンゼンジアクリレート、及びメタクリレート、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロペニルベンゼン等も挙げられる。但し、本発明で使用するモノマーとしては、上記のラジカル重合性のモノマーに限定されるわけではない。

【0020】本発明に使用される更に好ましいラジカル重合性のモノマーとしては、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、アダマンチルアクリレート、メタクリレート、CR-39、下記の構造式

(X)で示されるジシクロペンタジエンを側鎖に有する、アクリレート、メタクリレート、ジアクリレート、ジメタクリレート、

【0021】

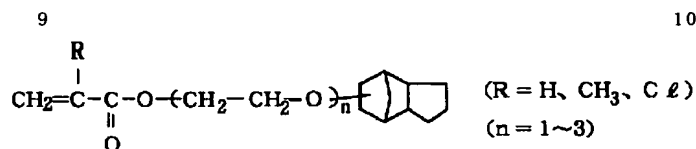
【化11】



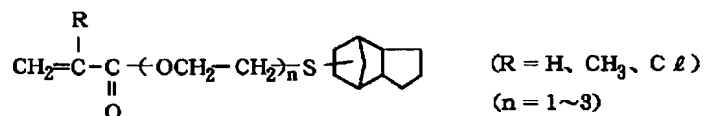
(X)

例えば、下記式に示すもの、

【化12】



【化 1 3】

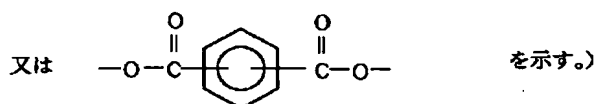
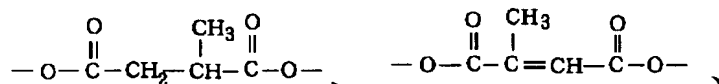
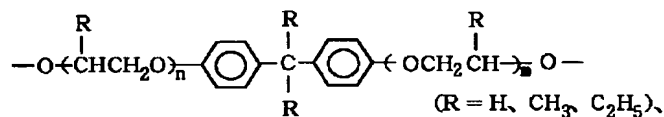
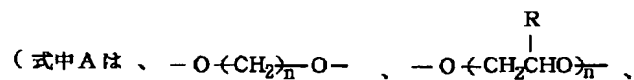
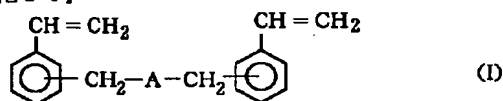


メタクリル酸フェンチル、メタクリル酸L-メンチル、
メタクリル酸ジメチルアダマンチル、

【化 1 5】

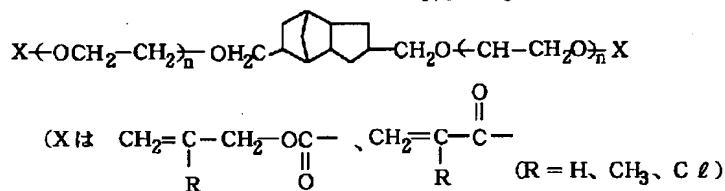
【0022】 次の一般式 (I) で示される化合物；

【化 1 4】



【0023】

【化 1 6】

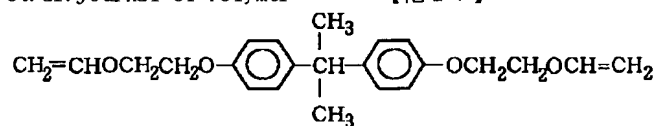


等が挙げられる。

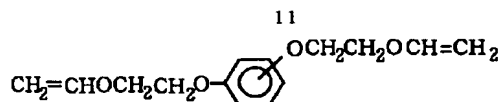
* Science, polymer chemistry Ed., 21, 1785(1983年)

【0024】 又、下記の如きビニルエーテル類も有用で)。

ある (参考: J. V. Crivello et. al. Journal of Polymer * 【化 1 7】

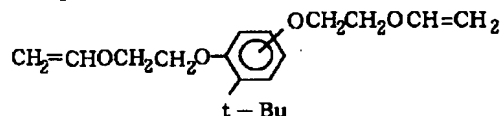


【化 1 8】



(1, 2-, 1, 3-, 1, 4-置換体)

【化 19】



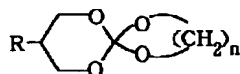
(1, 2-, 1, 3-, 1, 4-置換体)

【0025】更に、スピロオルソエステル、スピロオルソカーボネート、ビスクロオルソエステル類も有用であり、特にこれらの化合物は重合時に殆ど収縮がない為、大きな屈折率変調を得るには好ましい。

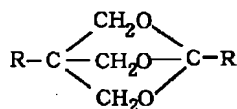
【化 20】



【化 21】



【化 22】

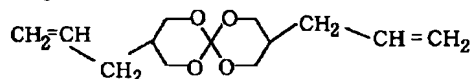


(Rはアルキル基、アルコキシ基を表し、nは任意の整数を表す。)

これらカチオン重合性のモノマーは10~60重量%の割合で、本発明の感光性組成物に含有される。

【0026】又、本発明で使用する重合性のモノマーとしては、分子構造中にエチレン性不飽和二重結合とカチオン重合可能な構造をもつ両性化合物も使用することが出来る。例えば、カルバゾール環(カチオン重合可能)を含有するビニルモノマーである、N-ビニルカルバゾール、3-クロロビニルカルバゾール、3, 6-ジブromo-9-ビニルカルバゾール等が挙げられる。又、エポキシ環とエチレン性不飽和二重結合を持つ下記に示す様な構造の化合物も使用することが出来る。

【化 23】

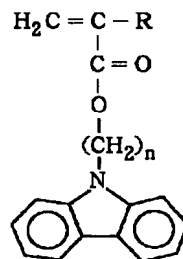


【0027】又、本発明の感光性樹脂組成物及び該感光性樹脂組成物を用いたホログラム記録媒体に使用されるポリマーとしては、具体的には、例えば、電子供与性の芳香環を有するポリビニルカルバゾール、3-クロロビニルカルバゾールポリマー、3-ブromビニルカルバゾールポリマー、3-ヨードビニルカルバゾールポリマ

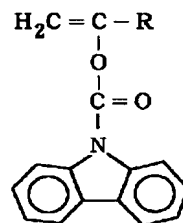
10

一、3-メチルビニルカルバゾールポリマー、3-エチルビニルカルバゾールポリマー、クロル化ポリビニルカルバゾール、ブrom化ポリビニルカルバゾール及び、下記の構造式で表されるモノマーからなる電子供与性の側鎖を有するポリマー等が挙げられる。

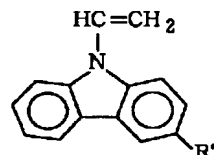
【化 24】



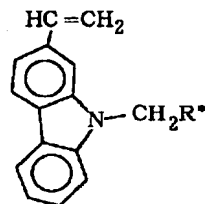
【化 25】



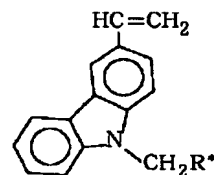
【化 26】



【化 27】



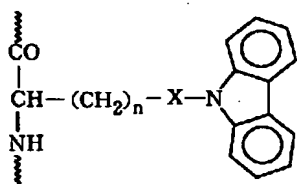
【化 28】



(R=H、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-CH(CH₃)C₂H₅)

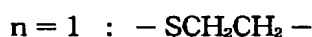
【化 29】

13

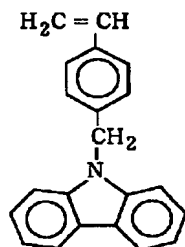


尚、上記式(6)のX及びnは、以下の組み合わせがあり、4つのタイプの化合物が含まれる。

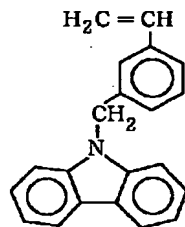
【化30】



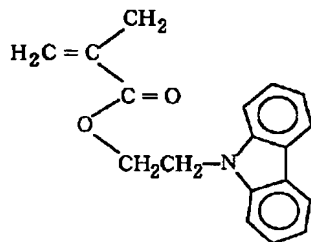
【化31】



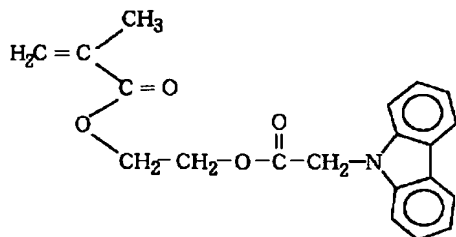
【化32】



【化33】



【化34】



14

【0028】又、その他の電子供与性の側鎖を分子中に有するモノマーを主構成単位とするポリマーとしては、p位にハロゲン(-Cl、-Br、-I)、p-アミノ、p-ジメチルアミノ、p-メトキシ、p-OHを有するポリスチレン、ポリ(N-ビニルインドール)、ポリ(N-ビニルピロール)、ポリ(N-ビニルフェノチアジン)、ポリ(イソプロペニルフェノール)、ポリ[4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニルメチルメタクリレート]等が挙げられる。

- 10 【0029】上記のビニルカルバゾール系ポリマーは、例えば、フィルムとした際の強度や柔軟性等の特性の制御の為、必要に応じて他のモノマーと共重合されていてもよい。その様な用途に用いられる他のモノマーとしては、例えば、上記ビニルカルバゾール類に加えて、オレフィン、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸、メタアクリル酸のエステル、スチレン及びスチレン誘導体等のラジカル重合による共重合によって共重合し得るビニル系モノマーを挙げることが出来る。又、例えば、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンコポリマー、
- 20 スチレン-水素化ブタジエンコポリマー、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート等の他のポリマーをホログラム像が記録出来る範囲でブレンドして用いることも出来る。尚、これらは所望の特性が得られる様に、その添加割合が選択して用いられる。

- 【0030】以上、本発明の感光性樹脂組成物の必須構成成分について説明したが、本発明の感光性樹脂組成物には、そのコントラストの増大、熱安定性の向上、成膜性の向上等の目的に応じて、バインダー、可塑剤及び安定剤等を適宜用いることが可能である。バインダーとしては、上記必須構成成分と相溶性のある有機線状高分子であればどのようなものを用いても構わない。例えば、セルロースアセテートラクトート重合体；ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル/メタクリル酸及びメタクリル酸メチル/アクリル酸共重合体を含むアクリル系重合体及びビニルポリマー、メタクリル酸メチル/アクリル酸又はメタクリル酸C:~C、アルキル/アクリル酸又はメタクリル酸の3元重合体；ポリ酢酸ビニル；ポリビニルアセタール；ポリビニルブチラール；ポリビニルホルマール等が挙げられる。
- 30
- 40

- 【0031】可塑剤としては、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、イソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ポリ(プロピレングリコール)グリセリルトリブチレート、ジエチルアジベート、
- 50

15

ジエチルセバケート、トリブチルフォスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)フォスフェート、商標名ブライ30 $[C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_3OH]$ 及び商標名ブライ35 $[C_{12}H_{25}(OH_2CH_2)_3OH]$ 等が挙げられる。又、有用な安定剤としては、ハイドロキノン、フェニドン、p-メトキシフェノール、アルキル及びアリル置換されたハイドロキノンとキノン類、t-ブチルカタコール、ピロガロール、レジン酸銅、ナフチルアミン、ベータナフトール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トルキノン及びクロルアニル等が挙げられる。

【0032】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

A) 7-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリユナールの合成

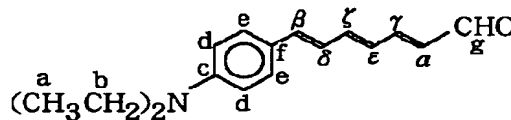
DMF (10.8g) を10℃以下に冷却し、POCl₃ (10.8g) を10℃以下に保ち滴下し、次いで0℃で30分間冷却した。その後、6-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ヒドロキシ-3,5-ヘキサジェン (14g) / DMF (27g) を0℃で、2時間かけ*

16

*で滴下した。次いで、50℃にて2時間反応させた。反応後、反応物を0℃に冷却し、酢酸ナトリウム (32g) / 水 (77ml) を10℃以下で滴下し、滴下後、室温で一時間攪拌した。その後、水を200~300ml 加え、エーテル500ml で洗浄した水相を、10℃以下で水酸化ナトリウム希薄溶液を添加し、アルカリ性とした。この際に、析出した結晶を減圧濾過し、水洗後、CHCl₃ で抽出し、MgSO₄ で乾燥後、カラム精製して、7-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリユナールを合成した。この際の収率は18.5%であった。

【0033】得られた合成物をプロトンNMRにて同定したところ、図1に示したスペクトル及び下記の表1の結果が得られ、合成物は以下の構造を有する化合物であることが確認された。

【化35】



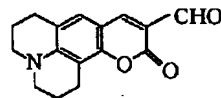
【表1】

化学シフトδ値 (ppm)		プロトン	位置	結合定数
1.18	t	-CH ₃	a	7Hz
3.39	q	-CH ₂ -	b	7Hz
6.13	q	-CH	α	15Hz、8Hz
6.45	q	-CH	ε	15Hz、11Hz
6.69	q	-CH	δ	15Hz、10Hz
6.74	d	-CH	β	14Hz
6.63 7.32	dd	-CH	d、e	9Hz
6.83	q	-CH	ζ	15Hz、10Hz
7.18	q	-CH	γ	15Hz、12Hz
9.55	d	-CHO	g	8Hz

【0034】2) 色素合成

上記で合成した7-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリユナールを 1.3×10^{-3} M、下記の式で表される化合物を 1.3×10^{-3} M、ピペリジンを0.142g、及びエタノールを3.4ml からの溶液を75℃の油浴で2時間加熱した。析出した固体を濾過採取し、メタノール、クロロホルムから再結晶し、スチリルクマリン色素を得た。

【化36】

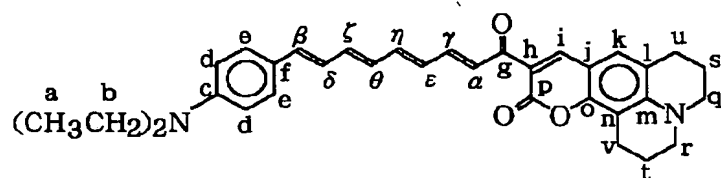


【0035】得られた色素についてプロトンNMRにて同定したところ、図2のスペクトル及び下記の表2の結果が得られ、下記の構造を有する化合物であることが確認された。尚、NMRの測定には溶媒としてクロロホルム (CHCl₃) を用いた。

【化37】

17

18



【表 2】

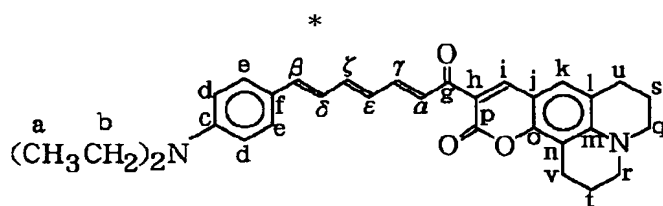
化学シフトδ値 (ppm)		プロトン	位置	結合定数
1. 13	t	-CH ₃	a	7 Hz
1. 92	m	-CH ₂ -	s、t	
2. 71 2. 85	t	-CH ₂ -	u、v	6、4 Hz
3. 29	m	-CH ₂ -	q、r	
3. 33	q	-CH ₂ -	b	7、3 Hz
6. 37	dd	-CH	e	15、10 Hz
6. 50	dd	-CH	γ	15、11 Hz
6. 52	dd	-CH	ζ	15、11 Hz
6. 58	m	-CH	θ	
6. 68	dd	-CH	η	15、11 Hz
6. 73	dd	-CH	δ	15、11 Hz
6. 52	d	-CH	β	15 Hz
6. 91	s	-CH	k	
6. 57 7. 24	dd	-CH	d、e	8、8 Hz
7. 55	d	-CH	α	3 Hz
8. 28	s	-CH	i	

γ、ε、η、θ、δ、ζには他のτ値も観測され、シス、トランス異性体を含む化合物であると同定された。得られた化合物は図3に示す様にクロロホルム中で515 nmに吸収極大を示した。

【0036】実施例2

* 実施例1と同様の方法を用い、二重結合の長さが異なる色素を合成した。以下に合成された化合物についてのプロトンNMRによる同定結果を示す。

【化38】



【表 3】

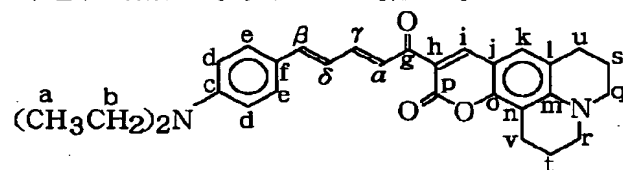
化学シフト δ 値 (ppm)		プロトン	位置	結合定数
1. 18	t	-CH ₃	a	6、8H _z
1. 97	m	-CH ₂ -	s、t	
2. 85 2. 72	t	-CH ₂ -	u、v	6、4H _z
3. 29	q	-CH ₂ -	q、r	5、4H _z
3. 38	q	-CH ₂ -	b	7、3H _z
6. 51	d、d	-CH	ϵ	14、10H _z
6. 64	d	-CH	β	15H _z
6. 72	d、d	-CH	δ	15、10H _z
6. 78	d、d	-CH	ζ	15、10H _z
6. 61 7. 29	d、d	-CH	d、e	9H _z
6. 98	s	-CH	k	
7. 54	m	-CH	γ	
7. 56	d	-CH	α	3H _z
8. 41	s	-CH	i	

【0037】実施例3

* に合成された化合物のNMRによる同定結果を示す。

実施例1と同様の方法を用いて、色素を合成した。以下*

【化39】



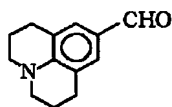
【表4】

化学シフトδ値 (ppm)		プロトン	位置	結合定数
1. 18	t	-CH ₃	a	7 Hz
1. 98	m	-CH ₂ -	s、t	
2. 76 2. 90	t	-CH ₂ -	u、v	6 Hz
3. 28	q	-CH ₂ -	q、r	5 Hz
3. 39	q	-CH ₂ -	b	7 Hz
6. 88	d	-CH	β	15 Hz
6. 88	m	-CH	δ	
6. 99	s	-CH	k	
7. 37 6. 63	d、d	-CH	d、e	8、8 Hz
7. 64	d、d	-CH	γ	15、10 Hz
7. 59	d	-CH	α	3 Hz
8. 43	s	-CH	i	

【0038】実施例4

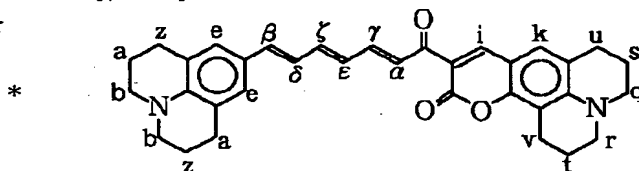
実施例1の出発物質（7-（p-ジエチルアミノフェニル）-2，4，6-ヘプタトリユナール）を以下のジュロリジン化合物に代えた以外は実施例1と同様の方法を用いて色素を合成した。

【化40】



* 【0039】以下に合成された化合物についてのプロトンNMRによる同定結果を示す。

【化41】



【表5】

化学シフトδ値 (ppm)		プロトン	位置	結合定数
1. 96	m	-CH ₂ -	s、t、a	
2. 75	m	-CH ₂ -	u、v、z	
3. 2	m	-CH ₂ -	q、r、b	
6. 50	d、d	-CH	ε	15、7 Hz
6. 58	d	-CH	β	15 Hz
6. 70	d、d	-CH	δ	11、15 Hz
6. 79	d、d	-CH	ζ	15、11 Hz
6. 98	s	-CH	e	
6. 98	d	-CH	k	
7. 55	d	-CH	α	3 Hz
7. 56	d、d	-CH	γ	15、11 Hz
8. 41	s	-CH	i	

得られた化合物は図4に示す様にクロロホルム中で515 nmに吸収極大を示した。

【0040】実施例5

50 実施例1で合成されたスチリルクマリン色素を0.05

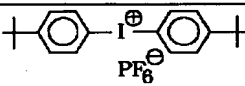
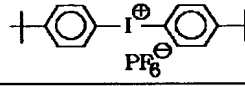
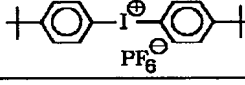
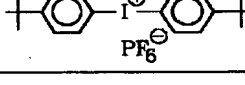
gと、ポリ（p-クロルスチレンを3gと、ジ-tert-ブチルジフェニルプロモニウムヘキサフルオロフスフェートを0.1gとをクロルベンゼン40ccに溶解し、感光液とした。この感光液をシリコウエハー上に1μm厚になる様にスピンコートした。次に、この様にして得た膜に、Xeランプと干渉フィルターとで515nm±5nmに調整された光を用い、1.5μmのラインとスペースを描いた。その後、130℃で1分加熱し、ジク*

*ロロメタンで現像した。この結果、得られたパターンはマスクの像をよく再現し、1.5μmのラインが描けた。

【0041】実施例6～実施例9

実施例5と同様の方法を用い、以下の条件に従ってレリーフパターンを作成したところ、実施例5と同じく1.5μmのラインを描くことが可能であった。

【表6】


実施例 NO	色 素	架 橋 剤	架橋性ポリマー	露光波長
6	実施例1		ポリビニルカルバゾール	515nm
7	実施例2		ポリビニルカルバゾール	510nm
8	実施例3		ポリビニルカルバゾール	500nm
9	実施例4		ポリビニルカルバゾール	515nm

【0042】実施例10

下記に示す各成分をクロルベンゼン/ジクロロメタン＝4/1の混合溶液に溶解したものを、ガラス基板上に3※

※μm厚になる様に塗布し、本発明のホログラム記録媒体を得た。

【表7】

化 合 物	重 量 %
$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2)_2$ 	35wt%
実施例2の色素	1wt%
開始剤 CHI_3	2wt%
バインダーポリマー PMMA (Elvacite 2041 DuPont)	35wt%

この記録媒体にポリビニルアルコールをスピンコートした後、Xeランプ及び干渉フィルターを用いて515nm±5nmに調製された光を露光した。その後、フィルムを80℃で5分加熱した後、アルコール水溶液でポリ

【0043】実施例11

実施例1で作成したスチリルクマリン色素を0.05g、ポリビニルカルバゾールを3g、ジ-tert-ブチルジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフスフェートを★

★0.1g、ヨードホルムを0.1g、クロルベンゼン60ccに溶解して、本発明の体積位相ホログラム記録媒体用の感光液を得た。この溶液を暗所にてガラス基板上にスピナーを用いて塗布し、乾燥後の膜厚を9μmとした。この様にして得られた記録媒体を、反射型ホログラム記録系のAr⁺レーザーの514.5nmの光を用いて、50mJ/cm²で露光した。露光した記録媒体を以下の手順で現像することにより、反射型体積位相ホログラムを得た。

- | | | |
|--------|-----------------|----|
| 1) 30℃ | キシレン溶液 | 2分 |
| 2) 30℃ | キシレン：ヘキサン＝1：1溶液 | 2分 |
| 3) 30℃ | ヘキサン | 2分 |

得られた体積位相ホログラムは、約80%の回折効率を 50 有していた。

【0044】実施例12～実施例14

以下に示す条件を除いた以外は実施例10と同様の条件で、ホログラムを作成した。図5に、実施例12及び実*

* 施例13で得られた記録媒体の吸収スペクトルを示す。

【表8】

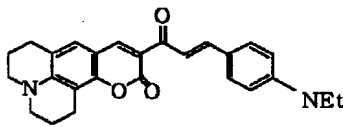
実施例	色 素	露光波長	色素濃度	回折効率
実施例12	実 施 例 2	514.5nm	0.05g	約70%
実施例13	実 施 例 3	514.5nm	0.07g	約70%
実施例14	実 施 例 4	514.5nm	0.05g	約75%

【0045】比較例1及び比較例2

以下に示す条件を除いた以外は実施例10と同様の条件※

※で、ホログラムを作成した。。

【表9】

比較例	色 素	露光波長	色素濃度	回折効率
比較例1		514.5nm	0.10g	約15%
比較例2		488nm	0.05g	約70%

【0046】

【効果】以上説明した様に、本発明のスチリルクマリン化合物は、スチリル基の二重結合の数が長く吸収極大波長が長波長側に移動する為、アルゴンレーザーの488nmの波長、更には514.5nm以上の波長にも高い感度を有し、優れた光増感性を示す。更に、これらのスチリルクマリン化合物を増感剤として用いることにより、優れた感光性樹脂組成物、及び該感光性樹脂組成物を主体として用いるホログラム記録媒体が提供される。★

★【図面の簡単な説明】

【図1】プロトンNMRのスペクトルである。

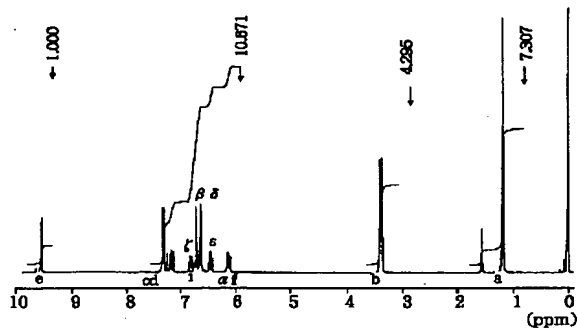
【図2】プロトンNMRのスペクトルである。

【図3】実施例1の色素の溶液の吸収スペクトルである。

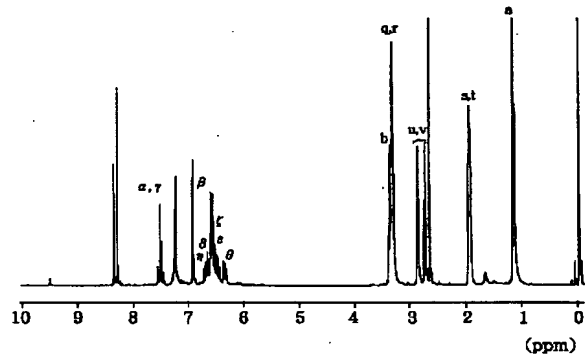
【図4】実施例4の色素の溶液の吸収スペクトルである。

【図5】ホログラム記録媒体の吸収スペクトルである。

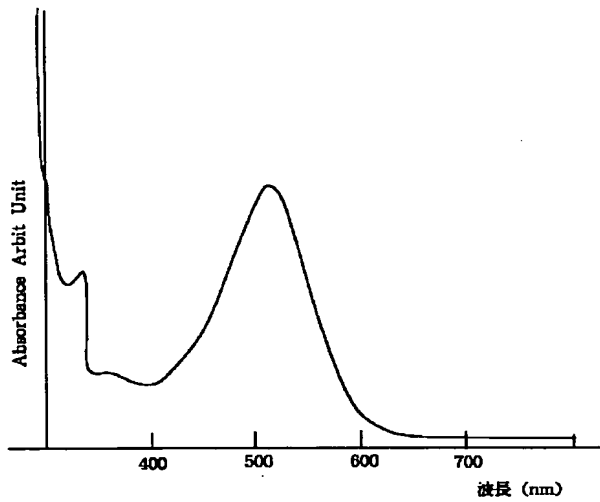
【図1】



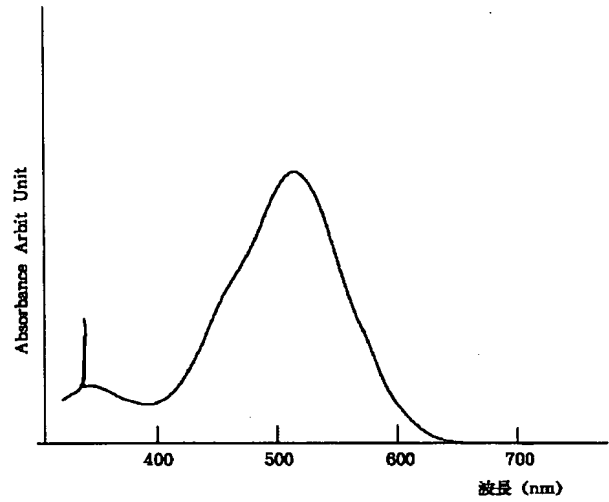
【図2】



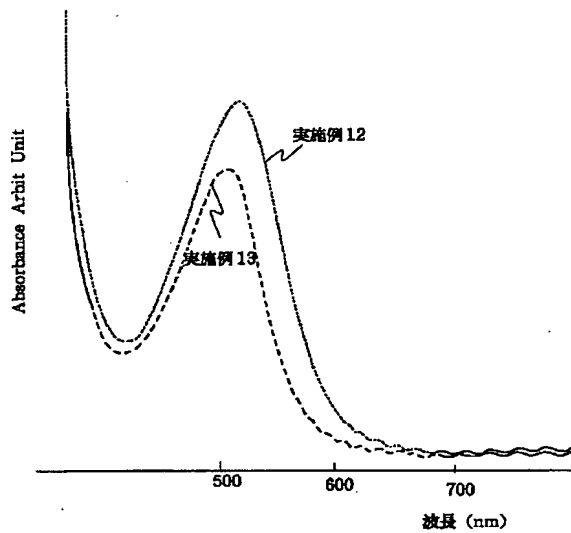
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/00	M F J			
C 0 9 K 3/00		T		
G 0 3 F 7/028				

(72) 発明者 森島 英樹
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
 ノン株式会社内

(72) 発明者 金子 正
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
 ノン株式会社内

(72) 発明者 須藤 敏行

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 松村 進

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内